

Karolina JANUSZKIEWICZ<sup>1</sup>, Anika MROZEK-NIEĆKO<sup>1</sup>, Jacek RÓŻAŃSKI<sup>2</sup>

e-mail: karolina.januszkiewicz@adob.com.pl

<sup>1</sup> PPC ADOB Sp. z o.o. Sp.k. ADOB, Poznań<sup>2</sup> Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

## Wpływ surfaktantów na pochłanianie i oddawanie wody przez nawóz ZnIDHA

## Wstęp

Nawożenie dolistne wykorzystywane jest do uzupełniania składników pokarmowych niezbędnych do prawidłowego rozwoju roślin w przypadku, gdy ze względu na warunki glebowe występuje ograniczenie dostępności składników odżywczych lub gdy występują zaburzenia ich dostarczania do poszczególnych organów roślin [Fernández i Brown, 2013]. ZnIDHA (chelat cynku i soli sodowej kwasu D,L-asparaginowego) jest mikroelementowym nawozem dolistnym przeznaczonym do korygowania niedoborów cynku w uprawach polowych. Produkt w formie stałej otrzymywany jest przez suszenie roztworu ZnIDHA metodą rozpyłową z jednoczesną granulacją w złożu fluidalnym. Dobór urządzeń i parametrów prowadzenia procesu suszenia pozwala otrzymać nawóz w postaci mikrogranulatu o średnicach cząstek w przedziale od 100 µm do 1000 µm. W rolnictwie najczęściej wykorzystywane są mikrogranulaty o rozmiarze cząstek około 100 µm lub około 500 µm. Ponieważ mikrogranulaty nawozu ZnIDHA są materiałem higroskopijnym, konieczne jest określenie odpowiednich warunków ich przechowywania. Pochłanianie wilgoci przez higroskopijny nawóz prowadzi do zbrylania mikrogranulatu, powstania skorupki na jego powierzchni, a w skrajnych przypadkach do uplastycznienia lub upłynnienia nawozu. Nawozy dolistne zawierają całą gamę adiuwantów, których zadaniem jest zwiększenie pobrania składników odżywczych przez roślinę. Do najważniejszych z nich należą surfaktanty, spośród których w nawożeniu dolistnym najczęściej są stosowane poliglukozydy, oksyetylaty alkoholi tłuszczowych oraz trisiloksany. Poliglukozydy mają za zadanie zwiększyć przyczepności kropli roztworu nawozu do hydrofobowej powierzchni liścia [Geetha i Tyagi, 2012], natomiast oksyetylaty alkoholi tłuszczowych i trisiloksany zwiększają zwilżalność powierzchni liści [Ivanova i in., 2012; Svitova i in., 1996]. Surfaktanty modyfikują również szybkość parowania wody oraz zdolność nawozu do jej chłonięcia.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu trzech surfaktantów stosowanych przy produkcji nawozów dolistnych: poliglukozydu, oksyetylatu alkoholu tłuszczowego i tri-siloksanu na pochłanianie i oddawanie wilgoci przez nawóz ZnIDHA w postaci stałej. Badania zostały przeprowadzone dla nawozów o dwóch rozmiarach granulatu.

## Badania doświadczalne

**Materiały.** Pomiary zmian wilgotności w czasie zostały przeprowadzone dla nawozu ZnIDHA z dodatkiem trzech różnych surfaktantów: poliglukozydu (Agnique PG8105, Basf, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>), oksyetylatu alkoholu tłuszczowego (Rokanol NL5, PCC Exol, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OH) oraz trisiloksanu (Break Thru s240, Evonik, C<sub>10</sub>-H<sub>28</sub>-O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>·(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O-C<sub>2</sub>-H<sub>4</sub>-O)<sub>x</sub>). Zawartość surfaktantów w mikrogranulach nawozu wynosiła 7,4% m/m. Według danych producentów stężenie użytych w badaniach surfaktantów nie powinno przekraczać 0,1% m/m w rozpuszczonym w wodzie nawozie. Powyżej tego stężenia mogą one doprowadzić do uszkodzenia rośliny.

W badaniach wykorzystano nawozy o dwóch różnych uziarnieniach. Z analizy sitowej wynikało, że składały się one z cząstek o średnicach mniejszych od 100 µm (nawóz 1) oraz mieszczących się w przedziale od 400 µm do 500 µm (nawóz 2). Nawozy o średnicy cząstek < 100 µm były wyprodukowane w instalacji laboratoryjnej, natomiast nawóz o średnicy cząstek od 400 µm do 500 µm w instalacji technicznej.

**Metodyka.** Początkową zawartość wilgoci w próbkach nawozu określono zgodnie z normą [PN-EN 12048/1999] w temperaturze

105±2°C. Badania pochłaniania i oddawania wilgoci prowadzono w komorze klimatycznej ARS-0220 (producent ESPEC) przy wilgotności względnej powietrza φ = 80% w temperaturze 20°C. Warunki nawilżania nawozów ZnIDHA w komorze klimatycznej odpowiadały w przybliżeniu warunkom panującym podczas stosowania nawozów dolistnych w miesiącach wiosennych (w tym okresie w Polsce średnia wilgotność powietrza mieści się między 75% a 80%). Po ustabilizowaniu temperatury oraz wilgotności w komorze próbki ZnIDHA wkładano przepustem w bocznych ściankach, co przeciwdziałało zmianom panującym w niej warunków.

Dla każdego nawozu pięciokrotnie oznaczono ubytek lub przyrost masy próbek w funkcji czasu zgodnie z opisaną poniżej procedurą. Próbki ZnIDHA jednorodnie rozsypane na dnie naczynka wagowego (około 3 gramy) o średnicy 80 mm umieszczano w komorze temperaturowej (T = 20°C, wilgotność powietrza 80%), a następnie ważono co godzinę, w celu określenia przyrostu masy nawozu.

Przed pomiarem ubytku masy (proces desorpcji) próbki umieszczono na 24 h w komorze o wilgotności względnej 80%. Następnie określono początkową masę próbek i umieszczano w komorze o wilgotności względnej 40%. Przez pierwsze 6 h pomiaru kinetyki procesu desorpcji próbki ważono co godzinę, a następnie, co kilkanaście godzin. Do oznaczania masy stosowano wagę analityczną AFR-220CE, dokładność ±0,0001 g. Przeprowadzone pomiary pozwoliły obliczyć wilgotność bezwzględną użytych w badaniach nawozów.

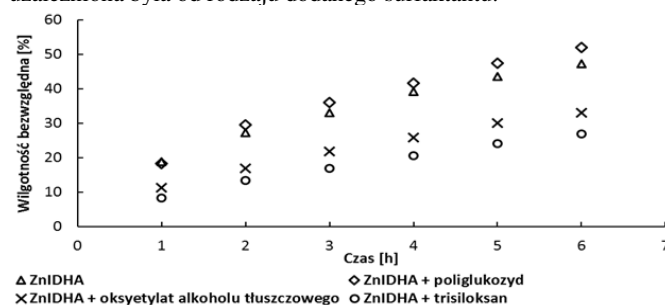
## Wyniki i dyskusja

Początkowa zawartość wilgoci w nawozach ZnIDHA o średnicy cząstek < 100 µm mieściła się w przedziale od 0,65% do 1,24% (Tab. 1). Prawie ośmiokrotnie mniej wilgoci zawierał nawóz o średnicy mikrogranulek 400÷500 µm. Wilgotność mikrogranulowanych nawozów mikroelementowych wynosi maksymalnie 5%, zatem wilgotność badanych próbek mieściła się w zalecanych zakresie.

Tab. 1. Początkowa zawartość wilgoci w nawozie ZnIDHA w postaci stałej

Średnica cząstek	Próbka	Wilgotność [%]
<100µm	ZnIDHA	0,65
	ZnIDHA + poliglukozyd	0,92
	ZnIDHA + oksyetylat alkoholu tłuszczowego	1,24
	ZnIDHA + trisiloksan	0,74
400-500µm	ZnIDHA + poliglukozyd	0,12

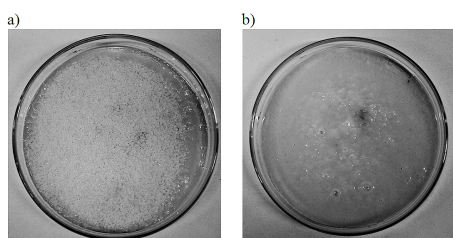
Z przedstawionej na rys. 1 zależności wilgotności w funkcji czasu wynikało, że szybkość pochłaniania wilgoci przez nawóz ZnIDHA uzależniona była od rodzaju dodanego surfaktantu.



Rys. 1. Wpływ surfaktantów na zmianę w czasie wilgotności nawozów ZnIDHA (średnica cząstek &lt;100 µm; φ = 80%; T = 20°C)

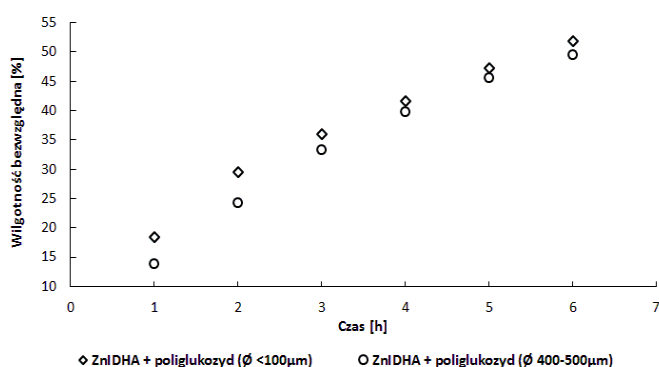
Jedynie dodatek poliglukozydu przyczynił się do wzrostu adsorpcji wody. Po 6 h wilgotność próbki nawozu z dodatkiem tego związku powierzchniowo czynnego była o 5 % większa aniżeli wilgotność próbki ZnIDHA bez dodatku surfaktantu. Dodatek takiej samej ilości oksyetylatu alkoholu tłuszczowego oraz trisiloksanu do nawozu powodował spowolnienie pochłaniania wody. Po 6 godzinach wilgotność próbki ZnIDHA bez dodatku związków powierzchniowo czynnych wynosiła 47%, natomiast z dodatkiem oksyetylatu alkoholu tłuszczowego oraz trisiloksanu odpowiednio 33% i 27%.

W pracy przeprowadzona została również analiza zmian wyglądu próbek nawozu podczas procesu nawilżania. W przypadku czystego nawozu ZnIDHA oraz z dodatkiem poliglukozydu początek procesu upłynnienia próbek zaobserwowano już po 2 h nawilżania, natomiast po 4 h następowało ich pełne upłynnienie (Rys. 2). Początek upłynnienia nawozu zawierających oksyetylat alkoholu tłuszczowego oraz trisiloksan wystąpił odpowiednio po 4 i 5 h pochłaniania wilgoci.



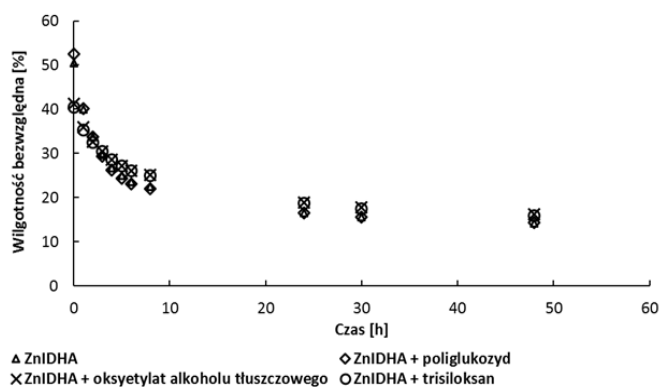
Rys. 2. Zdjęcia nawozu ZnIDHA + poliglukozyd o średnicy cząstek < 100µm: a) początek upłynnienia nawozu (2 h), b) nawóz upłynniony (4 h)

W przeprowadzonych badaniach analizowano również wpływ rozmiaru cząstek nawozu ZnIDHA z dodatkiem poliglukozydu na zmiany jego wilgotności w czasie (Rys. 3). Po dwóch godzinach nawilżania wilgotność próbki o średnicy cząstek < 100µm wynosiła 29,5%, natomiast wilgotność próbki o średnicy cząstek 400÷500 µm wynosiła 24,2%. Po tym czasie następowało upłynnienie obu próbek, a różnice ich wilgotności były mniejsze (wynosiły około 2,5% po 4 h). Większa ilość pochłoniętej wilgoci przez nawóz o mniejszej średnicy cząstek była determinowana większą powierzchnią ich kontaktu z otoczeniem. Z punktu widzenia przechowywania nawozu ZnIDHA nieznacznie wolniejsze pochłanianie wilgoci przez nawóz o większym rozmiarze cząstek mikrogranulatu nie odgrywa istotnej roli.



Rys. 3. Zmiana w czasie wilgotności nawozu ZnIDHA z dodatkiem poliglukozydu o różnych średnicach mikrogranul (φ = 80 %; T = 20°C)

Z doniesień literaturowych [Asmus *in in.*, 2016] wynika, że niektóre surfaktanty mają właściwości humektantów, czyli związków, które wydłużają czas wysychania nawozu dolistnego z uwagi na zdolność do wiązania oraz zatrzymywania wody z otoczenia. Na rys. 4 przedstawiona została zależność zmian wilgotności w czasie dla wstępnie upłynnionego nawozu ZnIDHA. Po 2 godzinach utrzymywania próbek w powietrzu o wilgotności 40% wszystkie nawozy ZnIDHA miały zbliżoną procentową zawartość wilgoci, a po 24 h jej zawartość ustabilizowała się na poziomie 18±20 %. Zbliżone wartości



Rys. 4. Ubytek wilgoci w funkcji czasu z upłynnionych nawozów ZnIDHA (φ = 40%; T = 20°C)

wilgotności wszystkich nawozów wykazały, że dodatek użytych w badaniach surfaktantów nie spowodował zwiększenia zatrzymania wody. Z badań przeprowadzonych przez Gaskin i Holloway'a [1992] wynika, że właściwości humektantów mają oksyetylaty alkoholi tłuszczowych z zawartością tlenu etylenu (EO) od 15 do 20. Użyty w prezentowanych badaniach oksyetylat alkoholu tłuszczowego zawierał jedynie 5 grup EO, stąd nie wykazywał on zdolności do zatrzymywania wody z otoczenia.

## Wnioski

Szybkość pochłaniania wilgoci przez nawóz ZnIDHA można zmodyfikować przez dodatek związków powierzchniowo czynnych.

Spśród użytych w tej pracy surfaktantów oksyetylat alkoholu tłuszczowego oraz trisiloksan spowolniły, natomiast poliglukozyd przyspieszył pochłanianie wilgoci przez nawóz ZnIDHA.

Żaden z użytych surfaktantów nie powodował wydłużenia czasu utrzymywania się wody w nawozie. Trisiloksan oraz oksyetylat alkoholu tłuszczowego wydłużają o kilka godzin czas, w którym nawóz w wilgotnym powietrzu będzie występował w formie stałej.

Jednocześnie przedstawione w pracy zmiany wilgotności w czasie dla nawozów ZnIDHA wskazują, że muszą być one przechowywane bez kontaktu z wilgotnym powietrzem.

## LITERATURA

- Asmus E., Popp C., Friedmann A.A., Arand K., Riederer M., (2016) Water sorption isotherms of surfactants: a tool to evaluate humectancy. *J. Agric. Food Chem.*, 64, 5310-5316. DOI: 10.1021/acs.jafc.6b01378
- Fernández V., Brown P.H., (2013). From plant surface to plant metabolism: the uncertain fate of foliar-applied nutrients. *Front. Plant Sci.*, 4, 1-5. DOI: 10.3389/fpls.2013.00289
- Fernández V., Del Río V., Abadía J., Abadía A., (2006). Foliar iron fertilization of peach (*Prunus persica* (L.) batsch): effects of iron compounds, surfactant and other adjuvants. *Plant Soil*, 289, 239-252. DOI: 10.1007/s1104-006-9132-1
- Gaskin R.E., Holloway P.J., (1992) Some physicochemical factors influencing foliar uptake enhancement of glyphosatemono- (isopropylammonium) by polyoxyethylene surfactants. *Pestic. Sci.*, 34, 195-206. DOI: 10.1002/ps.27803
- Geetha D., Tyagi R., (2012) Alkyl poly glucosides (APGs) surfactants and their properties: A review. *Tenside Surf. Det.*, 5, 417-427. DOI: 10.3139/113.110212
- Ivanova N.A., Zhantenova Zh.B., Starov V.M., (2012) Wetting dynamics of polyoxyethylene alkyl ethers and trisiloxanes in respect of polyoxyethylene chains and properties of substrates. *Colloid Surface A*, 413, 307-313. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.04.054
- PN-EN 12048/1999. Nawozy stałe i środki wapnujące - Oznaczenie zawartości wilgoci - Metoda wagowa z suszeniem w temperaturze 105±2°C
- Svitova T., Hoffmann H., Hill R.M., (1996) Trisiloxane surfactants: Surface/interfacial tension dynamics and spreading on hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 12, 1712 - 1721. DOI: 10.1021/la9505172

Praca została sfinansowana przez PPC ADOB Sp. z o.o. Sp. k. oraz Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant 03/32/DSPB/0802).